

·研究简报·

用超临界 CO₂ 制备环烯烃共聚物共混物微孔材料*

孙兴华 刘琛阳 余 坚 李 刚 何嘉松**

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 微孔聚合物, 超临界 CO₂, 环烯烃共聚物共混物, 微孔结构

微孔聚合物是 80 年代初发明的一种新型多孔材料,其特征为泡孔直径 1~10 μm,泡孔密度 10⁹~10¹² cells/cm³,相对密度 0.05~0.95.具有缺口冲击强度高、韧性高、比强度高、疲劳寿命长、热稳定性高、介电常数低和导热系数低等优异性能.同时,制备微孔聚合物使用无公害、易回收的 CO₂ 和 N₂ 替代对臭氧层有害的氯氟烃(氟利昂)和易燃的碳氢化合物等作为发泡剂,是一种新型绿色材料^[1].在微孔聚合物中使用超临界流体是 90 年代初提出的新方法^[2,3],可缩短加工时间,同时制得泡孔直径更小、泡孔密度更大的微孔材料.对共混物发泡的研究较少,已有的报道集中在加入少量第二组分改善微孔聚合物的力学性能^[4-6],以及少量第二组分对于微孔聚合物形态和相态的影

响^[7-10]上,而未见在 0~100% 的共混比例范围内,研究共混比例对于泡孔结构的影响及其形成机理.本工作以超临界流体作为介质,选用两种共聚单体相同而单体比例不同的环烯烃共聚物及其共混物为对象,研究了不同比例的共混物微孔结构的差别以及与共混比例相关的基体刚性对于泡孔增长过程和最终微孔结构的决定作用.

1 实验材料

环烯烃共聚物(Cyclic olefin copolymer)(简称 COC),为乙烯-降冰片烯的共聚物,由 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)大分子部 1999-039-1-400 项目组收集提供,其化学结构式及性质分别如图 1 及表 1 所示,本文代号分别为 D₁ 和 D₄.高纯 CO₂ 由北京分析气体厂生产,纯度大于 99.95%.

Table 1 Properties of cyclic olefin copolymer (COC)

Sample	Comonomer (mol%)	T _g (°C)*	M _w × 10 ⁻⁴	M _n × 10 ⁻⁴	M _w /M _n	Density(g/cm ³)
D ₁	30.7	98				1.02
D ₄	45.2	151	17.8	11.0	1.75	1.02

* Measured by using dynamic mechanical analyzer PE-DMA 7e, at a heating rate of 5 K/min

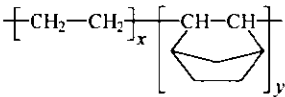


Fig. 1 Chemical structure of cyclic olefin copolymer(COC)

2 发泡样品的制备

采用熔融共混的方法制备 COC 共混物.首先将 COC 粒料在 80℃、真空条件下干燥 24 h,按不同重量比称取 D₁、D₄,而后用美国 Custom Scientific 公司的 CS-183 微型注塑机在熔融状态下加热共混 3.5~4 min 达到充分混合后,注塑成厚 1.54 mm 的平片试样.各共混比例样品对应的熔

融注塑温度示于表 2,为方便讨论,将 6 组样品按照 D₄ 含量由低至高依次标记为 1#~6#.

实验方法参照 Goel 等提出的快速降压法^[2].将样片置于高压釜内,升温到设定温度后,先用小流量 CO₂ 吹洗 3~5 min,然后使用高压泵注入 CO₂ 使高压釜内压力达到实验设定压力(20 MPa).恒温恒压使样片完全饱和(达到平衡吸收所需时间由 McCarthy 的实验方法确定^[11]),然后在 5 s 左右的时间内迅速卸压至常压,保温 30 min 使引发的气核能够充分增长,关闭加热后自然冷却,最后将样片取出进行表征.

* 2003-05-06 收稿,2003-07-07 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59873026);** 通讯联系人

Table 2 Molding temperature of COC blends

	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
Weight ratio (D ₁ /D ₄)	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Molding temperature(℃)	210	212	216	216	218	225

3 试样表征

发泡样品在液氮中脆断,断口表面喷金后用 Hitachi S-4300 扫描电子显微镜(SEM)观察形貌. 泡孔直径采用 SEM 照片上所有泡孔的平均直径,统计个数大于 100 个,泡孔密度采用 Kumar 的方法^[12]计算.

4 COC 共混物的 T_g

图 2 和表 3 分别为 COC 共混物的动态力学性能温度谱以及由此法得到的 T_g 值. 由表 3 可见,除 60/40 共混比例下低温 T_g 向低温方向略有移动外,其余各共混比例下低温 T_g 向高温方向移动,高温 T_g 向低温方向移动,两组分的 T_g 相互靠拢,差距减小. 同时可以看出(图 2),共混物中 D₁ 组分的损耗峰较纯物质明显变宽,这说明共混物中的 D₁、D₄ 组分有一定程度的相容性. 但 T_g 的变化幅度较小,最大为 10℃左右,说明两组分的相容性较差.

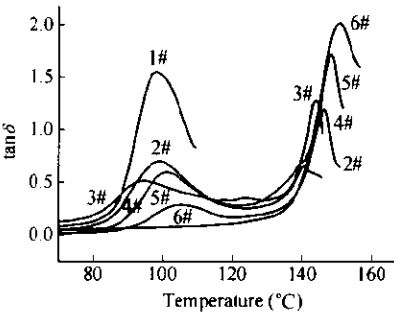


Fig. 2 DMA curves illustrating the miscibility of COC blends

Table 3 T_g of COC blends measured by DMA

D ₁ /D ₄	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
T _g (℃)	98	99 141	95 144	101 147	106 148	151

5 共混比例对微孔结构的影响

图 3 为 120℃下 D₁、D₄ 及其共混物发泡后的 SEM 照片. 由图可见,发泡后的样品泡孔尺寸及泡孔密度整体上均匀分布,看不出共混物中 D₁、D₄ 组分在发泡后存在差别;随样品中 D₄ 含量的增加,发泡样品的泡孔尺寸减小,泡孔密度增大,但随共混比例变化,泡孔结构受 D₄ 含量变化的影响

大小不同,当样品中 D₄ 含量较低(D₄ < 40 wt%)时,随 D₄ 含量增加,泡孔直径明显减小,泡孔密度明显增大;但当样品中以 D₄ 为主体(D₄ > 60 wt%)时,泡孔结构随 D₄ 含量增加变化不明显.

图 4、图 5 分别表示出温度和共混比例对泡孔结构的影响. 首先,从发泡温度的影响来看,随温度升高,泡孔密度明显降低(图 4a),泡孔直径明显增大(图 4b). 其次,从共混比例的影响来看,相同温度下,泡孔密度随 D₄ 含量增加明显升高(图 5a),泡孔直径先随 D₄ 含量增加明显降低,而后慢速下降,存在转折点(图 5b). 比较温度和共混比例对泡孔结构的影响可以看出,二者之间存在一致性:温度升高,泡孔密度降低,泡孔直径增大;共混物中 T_g 较高组分含量降低,泡孔密度降低,泡孔直径增大. 由于温度对泡孔结构的影响已有较多研究^[2,10-13],本文重点讨论不同共混比例样品间微孔结构差异的成因,同时在文章最后与温度对泡孔结构的影响成因进行比较.

6 泡孔增长过程的讨论

微孔聚合物的形成过程分为成核过程和泡孔增长过程. 根据经典成核理论^[14],影响成核过程的因素主要有温度、压力、释压速率、气体在聚合物中浓度、以及气核与聚合物基体间的界面张力. 影响泡孔增长的因素比影响成核过程复杂得多,定性分析认为泡孔增长过程由扩散速度和基体的刚性控制,表现为与体系温度、体系应力状态或所受到的压力、泡孔允许增长时间、过饱和状态、以及聚合物的粘弹性相关^[15]. 本课题以往对于 COC 快速降压法微孔发泡的研究表明,在一定温度、压力、释压速率范围内,COC 微孔材料增长平衡后的泡孔结构主要取决于泡孔增长过程. 根据 Campbell 采用分布升温法对 PS/CO₂ 和 PS/N₂ 体系泡孔增长过程的研究^[16,17],以及 Beckman 对 PMMA/CO₂ 体系平衡直径的研究^[18,19],采用扩散控制泡孔增长的 Arefmanesh-Advani 粘弹性模型可很好地数值模拟微孔成型中泡孔的增长过程及材料参数对平衡泡孔直径的影响. 由于 Arefmanesh-Advani 粘弹性模型是基于 Maxwell 模型以及动量传递和质量传递方程得到的一组微分方程,形式

比较复杂,在此不再列出.以下根据 Arefmanesh 等对影响模型因素的研究^[20],对 COC 微孔发泡的泡

孔增长过程进行定性分析.

首先,Arefmanesh 等的研究表明,聚合物基体

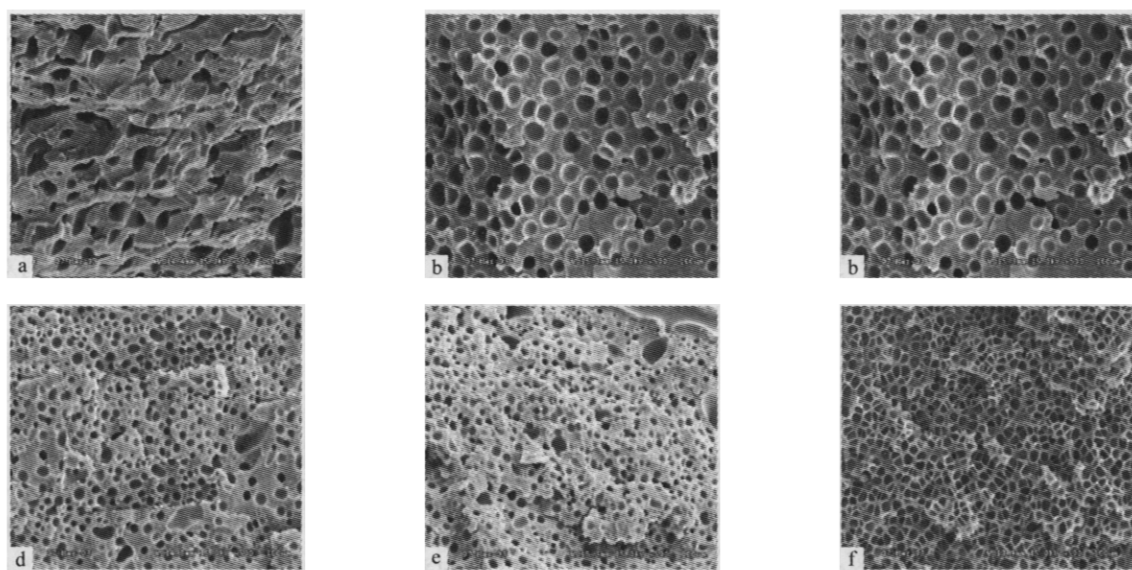


Fig. 3 SEM photos illustrating the effect of blending ratio on cell structure of microcellular COC blends (120°C, 20 MPa)

a) D₁; b) D₁/D₄ 80/20; c) D₁/D₄ 60/40; d) D₁/D₄ 40/60; e) D₁/D₄ 20/80; f) D₄

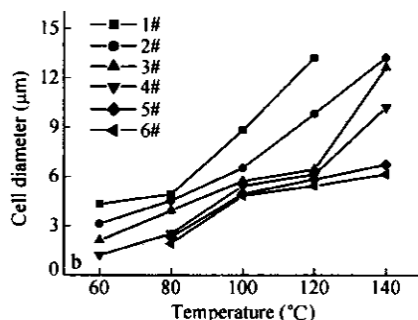
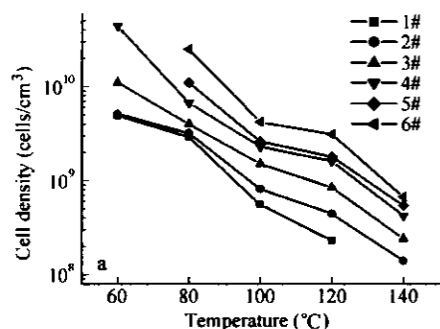


Fig. 4 Effect of temperature on the cell structure of microcellular COC blends

a) Cell density; b) Cell diameter

的粘弹性,特别是弹性部分(刚性)对泡孔增长影响很大.泡孔增长过程中,饱和了 CO₂ 的聚合物样品随着 CO₂ 由基体扩散到微孔或扩散出样品,粘弹性发生变化,因此要讨论粘弹性对泡孔增长的具体过程的影响,需要知道 CO₂ 在基体中的溶解度、扩散速率以及 CO₂ 对基体的塑化能力,或者能够直接测得溶解了 CO₂ 的聚合物样品在不同泡孔增长时间下的粘弹性^[15].显然这在目前的实验条件下是难以做到的.但 Arefmanesh 的研究同时表明,泡孔增长稳定后的平衡直径取决于该平衡状态下体系的应力状态以及体系的刚性.相同的应力状态下,基体的刚性越大,则泡孔的平衡直径越小.本实验中,不同共混比例的样品是在同

一温度、压力下饱和,而后在该温度下常压进行泡孔增长,可以认为增长平衡后所受到的压力或应力状态相同.而泡孔增长平衡后 COC 基体中剩余的 CO₂ 气体很少(释压 1 h 后 wt% < 0.5%),此时气体对于聚合物的塑化效果很小,因而可以近似采用聚合物样品在常压下的刚性来代替塑化体系的刚性进行比较.为考察不同比例共混样品的刚性,采用 Perkin-Elmer 的 DMA 7e 以 5 K/min 的升温速度对样品进行 DMA 测试.6 组样品在实验温度范围内的温度粘弹性谱图如图 6 所示.由图 6 可见,各温度下,共混物中 D₄ 含量越高的样品,其基体刚性越大,与泡孔直径随共混比例的变化正好相反(图 4b).这与 Arefmanesh 的研究结果一致,

基体刚性越大的样品,其泡孔的平衡直径就越小.

其次,根据 Arefmanesh-Advani 粘弹性模型,气体扩散对泡孔增长的影响是通过气体扩散入气核使泡孔增长以及气体由气核逸出导致泡孔消失或合并的竞争实现的.因此气体的扩散能力虽然不会影响泡孔的平衡直径,却会通过增长过程对增长平衡后的泡孔密度产生影响.气体扩散能力强,不同泡孔之间发生质量、动量传递的倾向增大,同

时可能有更多的气体从样品内部逸出基体表面,这样泡孔发生消失及合并的概率增大,泡孔密度降低.本课题以前对泡孔成型的研究也证实了扩散速率越大,最终的泡孔密度越低^[10,15].为了研究气体扩散率的影响,参照 McCarthy 的实验方法^[11]研究了不同共混比例样品的扩散行为,各温度下共混比例对扩散速率的影响如图 7 所示.由图可见,在 100℃ 以下的温度,共混比例对扩散速率的

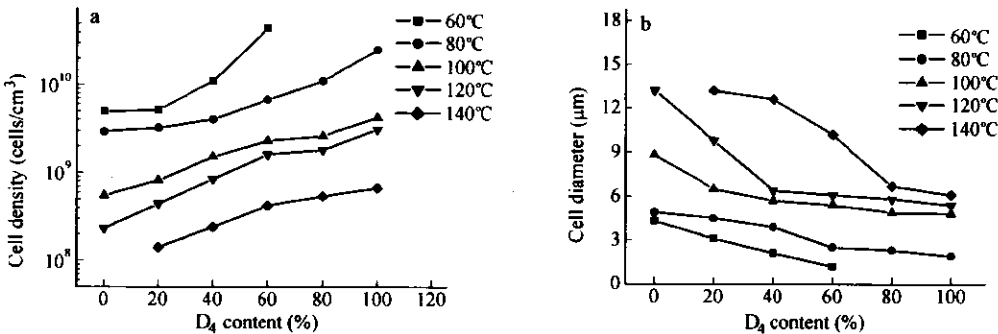


Fig. 5 Effect of blending ratio on the cell structure of microcellular COC blends
a) Cell density; b) Cell diameter

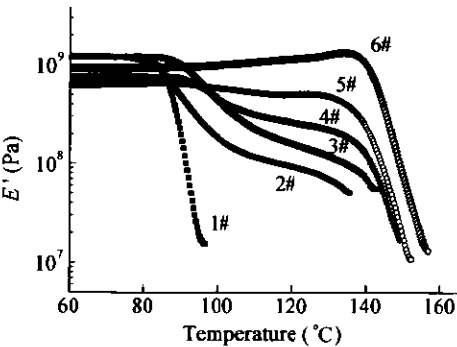


Fig. 6 The stiffness of microcellular COC blends with different blending ratio measured by DMA

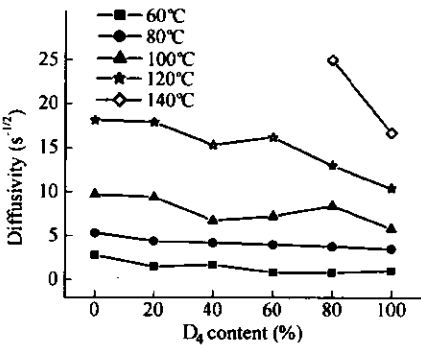


Fig. 7 Effect of blending ratio on the diffusivity of COC blends

影响很小;120℃下虽然有影响,但影响不大,并且没有明显的规律性;140℃下由于气体的扩散速率

太快,没能得到完整的扩散曲线.由此可以推断,扩散率的差别不是造成不同共混比例样品泡孔密度差别的主要成因.

以往对于微孔发泡的研究都表明了泡孔密度与泡孔直径存在对应关系^[1-3,10-15],平衡后的泡孔尺寸越大,相应的单位体积可能容纳的泡孔个数越少,泡孔密度越低.从图 4、图 5 也可以看出,泡孔密度与泡孔直径的变化规律相反.因此基体刚性对于泡孔密度的影响是通过泡孔平衡直径的影响实现的.

最后,需要指出的是,以上讨论虽然是针对共混比例对于泡孔结构的影响,同样适用于本实验中温度对于泡孔结构的影响.温度越高,基体刚性越低(图 6),扩散速率越大(图 7),因而最终的泡孔直径越大(图 4b),泡孔密度越低(图 4a).以往文献已从基体刚性和扩散速率两个方面对温度的影响多有讨论^[2,10-13],因此本文没有重点讨论.

以上根据研究泡孔增长中广泛采用的 Arefmanesh-Advani 粘弹性模型对 COC 微孔发泡的泡孔增长过程及泡孔平衡结构进行了定性讨论.如果要详细探讨微孔的成型过程及控制机理,还需要对 CO₂ 与聚合物的相互作用及泡孔的实际增长过程进行深入研究.

REFERENCES

- 1 Kumar V. Cell Polym. 1993, 12(3): 207 ~ 233
- 2 Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34(14): 1137 ~ 1147
- 3 Kung E, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 1998, 31(13): 4160 ~ 4169
- 4 Campell G A, Rasmussen D H. US Patent 5,358,675. 1994-10-25
- 5 Doroudiani S, Park C B, Kortschot M T. Polym Eng Sci, 1998, 38(7): 1205 ~ 1215
- 6 Malanda L M, Park C B, Balatinecz J J. Polym Eng Sci, 1997, 37(7): 1137 ~ 1147
- 7 Cheng Xingguo(程兴国), Wang Jin(王进), He Jiasong(何嘉松). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2001, 46(1): 17 ~ 19
- 8 Wang Jin(王进), Cheng Xingguo(程兴国), Yuan Mingjun(袁明君), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2001, (4): 541 ~ 544
- 9 Wang J, Cheng X G, Yuan M J, He J S. Polymer, 2001, 42(19): 8265 ~ 8275
- 10 Wang J, Cheng X G, Zheng X J, Yuan M J, He J S. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2003, 41(4): 368 ~ 377
- 11 Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. Macromolecules, 1998, 31(14): 4614 ~ 4620
- 12 Kumar V, Suh N P. Polym Eng Sci, 1990, 30(20): 1323 ~ 1329
- 13 Goel S K, Beckman E J. Cell Polym, 1993, 12(4): 251 ~ 274
- 14 McHugh M A, Krukonis V J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. 1 ~ 25
- 15 Park C B, Baldwin D F, Suh N P. Polym Eng Sci, 1995, 35(5): 432 ~ 440
- 16 Ramesh N S, Rasmussen D H, Campbell G A. Polym Eng Sci, 1991, 31(23): 1657 ~ 1664
- 17 Ramesh N S, Dontula N, Rasmussen D, Campbell G A. ANTEC'91, 1991, 37: 1292 ~ 1296
- 18 Goel S K, Beckman E J. AIChE J, 1995, 41(2): 357 ~ 367
- 19 Goel S K, Beckman E J. Polym Eng Sci, 1994, 34(14): 1148 ~ 1156
- 20 Arefmanesh A, Advani S G, Michaelides E E. Polym Eng Sci, 1990, 30(20): 1330 ~ 1337

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MICROCELLULAR CYCLIC OLEFIN COPOLYMER BLENDS USING SUPERCRITICAL CO₂

SUN Xinghua, LIU Chenyang, YU Jian, LI Gang, HE Jiasong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Two cyclic olefin copolymers with the same comonomers and different monomer molar ratios were blended, and then the blends were saturated in supercritical CO₂ at 20 MPa and various temperatures to prepare microcellular cyclic olefin copolymer blends by means of pressure quench. The cell density and cell diameter of microcellular polymers were calculated to investigate the effects of temperature and blending ratio on cell structures. The higher temperature results in larger cell sizes and smaller cell densities. The cell density increases remarkably and cell diameter decreases with increase in the content of the ingredient with higher T_g . It is found that the stiffness of the matrix is the only possible material property that accounts for the differences in cell structure of microcellular cyclic olefin copolymer blends with different blending ratio.

Key words Microcellular polymer, Supercritical CO₂, Cyclic olefin copolymer blends, Cell structure